

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **56-090045**
 (43)Date of publication of application : **21.07.1981**

(51)Int.CI. **C07C101/28**
C25B 3/04

(21)Application number : **54-167692**
 (22)Date of filing : **25.12.1979**

(71)Applicant : **TOKUYAMA SODA CO LTD**
 (72)Inventor : **KATO SHOZO
OKAMOTO HIDENORI**

(54) ALPHA,ALPHA'-DI(SUBSTITUTED AMINO)-PHENYLENEDIACETIC ACID

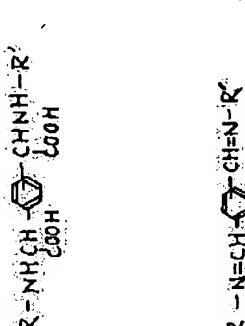
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: The titled compound expressed by formula I (R and R' are aromatic hydrocarbon residue).

EXAMPLE: α,α-Di(anilino)-p-phenylenediacetic acid.

USE: Useful for wide fields of a medicine or a raw material for preparing the same, a stabilizer for a polymer or an assistant for separation and analysis.

PROCESS: An N,N'-(phenylenedimethylidyne)diamine of formula II is reduced electrolytically in the presence of a polar nonaqueous solvent, e.g. acetonitrile or N,N'-dimethylformamide, in an atmosphere of gaseous carbon dioxide to give the compound of formula I.



LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑪ 公開特許公報 (A)

昭56—90045

⑤Int. Cl.³
C 07 C 101/28
C 25 B 3/04

識別記号

庁内整理番号
6956-4H
6761-4K④公開 昭和56年(1981)7月21日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑤α,α'-ジ(置換アミノ)-フェニレンジ酢酸

株式会社内

酸

⑦発明者 岡本秀則

徳山市御影町1番1号徳山曹達

⑥特 願 昭54—167692

株式会社内

⑦出 願 昭54(1979)12月25日

⑧出願人 徳山曹達株式会社

⑨発明者 加藤祥三

徳山市御影町1番1号

徳山市御影町1番1号徳山曹達

明細書

1. 発明の名称

メチルジ(置換アミノ)-フェニレンジ酢酸

2. 特許請求の範囲

一般式 $R-NHCH-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHNH}-R'$ (但し R 及び R' は置換あるいは非置換芳香族炭化水素残基である) で示されるメチルジ(置換アミノ)-フェニレンジ酢酸。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な化合物であるメチルジ(置換アミノ)-フェニレンジ酢酸を提供するものである。詳しくは、一般式

$R-NHCH-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHNH}-R'$ (但し R 及び R' は置換あるいは非置換芳香族炭化水素残基又はアルキル基である) で示されるメチルジ(置換アミノ)-フェニレンジ酢酸である。尚、本発明で言うアルキル基とは鎖状又は環状アルキル基の統称である。該メチルジ(置

換アミノ)-フェニレンジ酢酸は医薬品の製造原料、ボリマーの安定剤、分離又は分析助剤等として広い分野で使用される有用な新規化合物である。^{又は元}

本発明のメチルジ(置換アミノ)-フェニレンジ酢酸に類似の化合物は知られてないが強いて挙げれば一般式 $R_1-\text{CH}-\text{NH}-R_2$ (但し R₁ 及び R₂ は置換あるいは非置換芳香族炭化水素残基又はアルキル基である) で示されるフェニルグリシンがいくつか知られている。該フェニルグリシンは前記用途の一部に有用な化合物であるがその製法に於いて収率性の低さを用ひなければならず又は中間製品であるフェニル酢酸誘導体が極めて強い催液性を有するだけでなく製造工程が多工程を経由するなどの欠陥のため広く使用されるまでには至っていない。

本発明者等はマンジリデンアミン類、マンジリデンアニリン類、アジン類を炭酸ガス雰囲気下に電解還元してフェニルグリシンを製

(1)

(2)

造する研究を鋭意実施して来た。その結果新規は有用化合物である α , α' -ジ(置換アミノ)-フェニレンジ酢酸の合成に成功し本発明を提供するに至った。

本発明は一般式 $R-NH-CH-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-NH-R'$ (但しR及びR'は置換あるか非置換芳香族炭化水素残基又はアルキル基である)で示される α , α' -ジ(置換アミノ)-フェニレンジ酢酸で前記一般式で示されるR及びR'は原料にもとづき決定されるものであり、本発明に於いては置換あるか非置換芳香族炭化水素残基又はアルキル基であるものにつれての存在を確認した。しかし該R及びR'は本発明に於ける本質的な要件ではなく専ら原料事情にもとづく制限である。

本発明の α , α' -ジ(置換アミノ)-フェニレンジ酢酸は前記一般式のR及びR'の種類により多少一般的な性状を異にするが代表的な性状を示すと次の通りである。即ち本発明の α , α' -ジ(置換アミノ)-フェニレンジ

(3)

本発明の α , α' -ジ(置換アミノ)-フェニレンジ酢酸は一般に次のように手続で確認することができる。

先ず、化合物を融点以上に加熱すると炭酸ガスを発生しながら分解すること、ならびにアルカリ溶液には可溶であるが弱酸性溶液には難溶であることから、有機カルボン酸であることが判る。さらに強酸性溶液には可溶である事実からN-置換アミノ基の存在が判る。次いで化合物の赤外吸収スペクトルを測定することにより、NH, CH, COOH, C_6H_4 の確認が出来る。即ち赤外吸収スペクトルの3450 cm^{-1} 付近にOHの吸収を、1720 cm^{-1} 付近にCOの吸収を確認出来、これらの吸収からCOOHに基因するものであることが判明する。また3300 cm^{-1} 付近にNHの吸収を、3000 cm^{-1} 付近にCHの吸収を、1600 cm^{-1} 付近に C_6H_4 の吸収をそれぞれ確認出来る。また、質量スペクトルを測定して各フラグメントピークを解析し、〔分子イオン-2HCOOH〕

(5)

酢酸は常温常圧下に於いて白色の結晶性固体である。該結晶性固体は常温下に於ける水、アルコール等の溶媒に難溶性であるが加熱アルコールには可溶である。但し置換基としてカルボキシル基などを含有する化合物は水に可溶である場合が多い。従って一般に α , α' -ジ(置換アミノ)-フェニレンジ酢酸を精製する場合は加熱アルコールに溶解しておき該アルコールを冷却することによって結晶化される所謂再結晶法によって実施することが出来る。さらに他の精製法として、 α , α' -ジ(置換アミノ)-フェニレンジ酢酸を一旦アルカリ水溶液に溶かした後、再加塩酸などの酸によつて析出させる方法なども使用し得る。また α , α' -ジ(置換アミノ)-フェニレンジ酢酸は加熱しても融解せず高温下で分解する性状を有する。更にまた α , α' -ジ(置換アミノ)-フェニレンジ酢酸はジメチルホルムアミド、ジメチルスルホオキシド等の溶媒に溶解する性状を有する。

(4)

のピークが観察されることから $R-N-CH-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-N-R'$ の結合様態を確認することができる。また、核磁気共鳴スペクトル(^1H および ^{13}C)を測定することにより、CH, N-H、およびC-Cの結合様態を知ることが出来る。さらに化合物の元素分析を行なうことにより、化合物中のC, H, N(必要な場合にはCl, Fなどのハロゲン元素)の含有率を求め、その組成式を知ることができる。以上の種々の測定結果から、電解還元によつて得られた目的物の構造が $R-NH-CH-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-NH-R'$ すなはち α , α' -ジ(置換アミノ)-フェニレンジ酢酸であることが確認できる。

本発明の α , α' -ジ(置換アミノ)-フェニレンジ酢酸の製造方法は特に限定されず如何なる方法を採用してもよい。代表的な方法と例示すると次の通りである。

即ち出発物質は一般式 $R-N=CH-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=N-R'$ で示されるN, N-(フェニレンジメチリジン)ジアミン類である。上記一般式中

(6)

$-CH=N-R'$ 基の置換位置は一般にメタ又はペラのものが一般に使用される。また前記一般式中 R 及び R' は置換あるいは非置換芳香族炭化水素残基又はアルキル基である。該芳香族炭化水素残基はフェニル基を用ひるのが最も好適であり、また置換基は後述する電解条件下に不活性のものであれば如何なるものでも可い。該置換基が電解条件下に不活性か否かについては、例えば後述する実施例の生成物確認により簡単に確認出来るので予め確認して用ひればよい。一般に広く使用される前記置換基の代表的なものを例示すれば、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子；アルキル基；エステル基；エーテル基；カルボキシル基；フェニル基；などの原子或いは基である。

またアルキル基としては特に限定されず、鎖状アルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基、イソアミル基、ヘキシル基、ラウリル基などの炭素原子数 1 から 15 の直鎖

(7)

一ジメチルカルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルポスホトリアミドなどが単独あるいは混合して好適に使用される。特に入手が容易であるアセトニトリルや N, N-ジメチルカルムアミドは最適である。

また炭酸ガスは電解液中にガス状で吹き込んで実施すればよいが、炭酸ガス加圧下に電解を行なうことも、あるいは固体状炭酸（ドライアイス）を適宜少量ずつ添加しながら電解を行なってよい。その他電解系内に炭酸ガスが存在する手段を必要に応じて適宜選択して採用すればよい。

また前記電解還元に用ひられる陰極としては該電解炭酸化条件によりて充分に電導性を有するものであれば特に制限されない。特に好適に使用されるものの代表例としては水銀、真ちゅう、黒鉛、インコネル、銅、ニクロム、亜鉛、鉛、白金、ニッケル、ステンレススチール、アルミニウムなどが挙げられる。また陽極につりても特に限定されず、白金、黒鉛

(9)

特開昭56- 90045(3)

状あるいはか枝状アルキル基；環状アルキル基としては、シクロヤンチル基、シクロヘキシル基などの環状アルキル基；前記鎖状アルキル基又は環状アルキル基の 1 個又は数個の水素原子が前記した置換芳香族炭化水素残基の置換基として例示したハロゲン原子、エステル基、エーテル基、カルボキシル基、フェニル基などの原子あるいは基と置換しているものなども好適である。更にまた前記一般式中の R 及び R' はそれぞれ同種のものを用ひるのが本発明の原料製造上あるいは安価に且つ容易に入手する面で一般的であるが、必要に応じてそれぞれ異種のものを用ひることも出来る。

前記出発原料は一般に極性非水溶媒の存在下に且つ炭酸ガス雰囲気下に電解還元を実施される。該極性非水溶媒は原料を溶解し電解条件下に不活性のものであれば特に限定されず用ひうる。一般には該極性非水溶媒としてアセトニトリル、アロセオニトリル、N, N

(8)

など一般に該電解条件下で溶け難いものを用ひすれば充分である。

更にまた前記電解手段としては少くとも原料である N, N'-(フェニレンジメチリジイ)ジアミン類が還元される条件さえ設定できれば定電流電解法、定電圧電解法、定電位電解法など必要に応じて選択すればよい。電解は一般に常温で行なうのが便利であるが、温度は特に限定的ではなく、溶媒の凝固点から沸点までの間であれば特に支障はない。即ち原料である N, N'-(フェニレンジメチリジイ)ジアミン類が電解溶媒に溶け難い場合、電解還元は原液が懸濁した状態によりても充分な速度で進行するが、電解温度を上げることにより溶解度を大きくし、効率よく電解を行なうことも可能である。圧力は炭酸ガス雰囲気下常圧で行なうのが便利であるが、炭酸ガスあるいは炭酸ガスの存在下陰極還元され得ばい不活性ガスで加圧下に行なっても支障はない。電解液は通常に用ひられる攪拌

(10)

手段により攪拌することが望ましいが、炭酸ガス及びその他の不活性ガスを液中に吹き込みながら電解を行なう場合、吹き込むことによって起こる液搅拌で充分である場合もある。

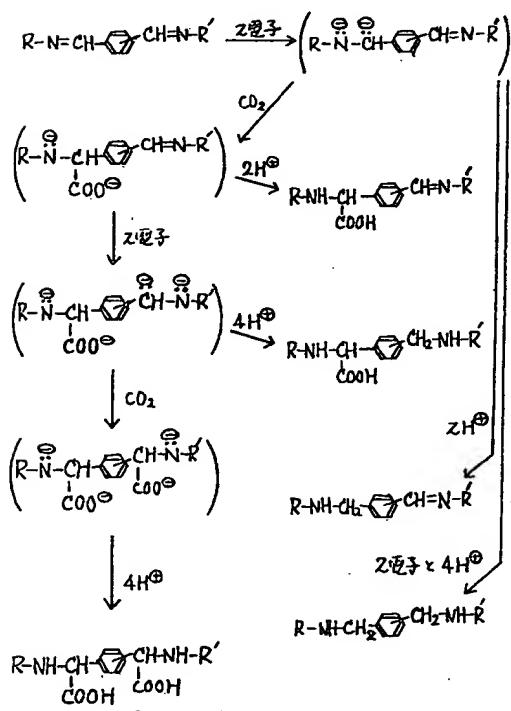
前記電解で用いられる電解セルは特に限定されず、公知のものを用いることができる。陰陽極室間は適当な粗さのふろい状かラス隔板で仕切っても良いが、物質移動による生成物収率及び電流効率などの低下を危惧する場合にはカチオン交換膜で仕切ることが好ましい。

前記電解還元に際し電解液の電導性を付与するため、電解条件下に難還元性の電解質を介在させることはしばしば好適な手段として利用される。一般に電解還元に際して難還元性の電解質を用いることは実施される手段であり、前記に於いても溶媒に溶解することにより電解還元を行なう際電導性を付与するものであれば特に制限されず用いられる。一般には電解還元して得られる反応液から得る目的物と容易に分離できるものが好適であ

る。特に一般式 $R_4N^{\oplus} X^{\ominus}$ を示されるテトラアルキルアンモニウム塩が一般に好適に使用される。上記一般式 R はアルキル基特に炭素原子数1～6のアルキル基が、また X は H 、 Br 、 I 、 OH 、 OSO_3CH_3 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 $OSO_2-\square$ 、 $OSO_2-\square-CH_3$ 等が一般に好適である。特にハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩、とりわけヨウ化又は塩化テトラエチルアンモニウムは前記性状の他に安価でしかも入手も容易であるため最適である。またテトラフェニルボスホニウムテトラフルオロボレートなどのボスホニウム塩、過塩素酸又ケネシウムなどの難還元性化合物等も用いることができる。

前記出発物質の電解還元により本発明のメジ（置換アミノ）-フェニレンジ酢酸が生成する電解還元反応機構は明確ではないが一般に次式のように推測される。

(11)



(13)

(12)

上式の如く、本発明の目的物は原料である N, N' -（フェニレンジメチリジイソジアミン）モルに対し、総計十電子と2モルの炭酸ガスが付加して生成するメジ（置換アミノ）-フェニレンジ酢酸類である。

前記電解還元によって得られる目的生成物が電解液に不溶である場合には、單に回過することによって単離すればよい。他方、目的生成物が電解液に可溶である場合には、通常水又は鉱酸などをプロトン供与体として加える後処理により遊離の形で単離すればよい。上記処理によって単離する方法は特に限定的ではなく、適宜必要は手投を採用し得るが、以下に代表的な単離方法を例示する。即ち、電解終了後に溶媒を蒸留して除き、残渣に水を加えて炭酸化されていない生成物を水と混じらばクロロホルム、ベンゼン、エーテルなどの溶媒で抽出する。この抽出溶媒を蒸留して去れば、炭酸化されていない生成物、即ちアミン類が得られる。上記の水を加える操作

(14)

1)。なお実施例における目的生成物の収率は用いた N, N' -(フェニレンジメチリジイン)ジアミンの重量に対する目的生成物の重量から算出した。

なお実施例2以後の目的物の確認は全て実施例1で説明した赤外吸収スペクトル、質量スペクトル、 ^{13}C -核磁気共鳴スペクトル、 ^1H 核磁気共鳴スペクトル及元素分析の結果にまとめて実施した。

により、 μ 、 μ' -ジ(置換アミノ)-フェニレンジ酢酸が固体となって析出する場合には、単にロ過することにより μ 、 μ' -ジ(置換アミノ)-フェニレンジ酢酸を単離し得るが、析出しない場合には該溶液抽出を行なうためとのアルカリ性を呈する水層を鉄酸によって中性ないしは弱酸性($\text{pH } 2 \sim 6$)とし、対応する μ 、 μ' -ジ(置換アミノ)-フェニレンジ酢酸を単離する。更に μ 、 μ' -ジ(置換アミノ)-フェニレンジ酢酸が水溶性である場合には該水層をイオン交換樹脂を充填したカラムを通すことによっても単離し得る。このようにして得られる μ 、 μ' -ジ(置換アミノ)-フェニレンジ酢酸はほとんどの場合商品であろうが、さらに精製を行なう必要がある場合にはアルコール、酢酸エチルなどの溶媒から再結晶をすればよい。

次に本発明を以下の実施例をもってその応用例と共に具体的に詳しく記述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(15)

(16)

実施例 1

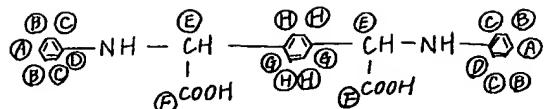
イオン交換膜で仕切ったH型セルの陰極側に、 N, N' -(p-フェニレンジメチリジイン)ジアミン 2.00 g (7.04 mmole, 融点 163°C), ヨウ化テトラエチルアシモニウム 1.0 g, 無水 N, N' -ジメチルホルムアミド 100 ml を入れた。次いで陽極側にヨウ化テトラエチルアシモニウム 10.0 g および N, N' -ジメチルホルムアミド 80 ml を入れた。陰極として水銀(12 ml, 20 cm²), 陽極として白金円筒(厚さ 2 mm, 32 cm²)を用い、磁気搅拌下常時炭酸ガスを吹き込みながら陰極電位を飽和甘汞電極に対して -1.9 V に保って 2P20 ターロンだけ通電を行なった。このときはじめの電流値は 16 mA, 終りの電流値は 2 mA であった。電解終了後陰極液をナス型フラスコに移して N, N' -ジメチルホルムアミドを留去し、残渣に水 20 ml を加えた。ますフロロホルム 200 ml を加えてフロロホルム可溶物を抽出した。

抽出した残りのアルカリ性を呈する水溶液を塩酸で注意深く酸性にすることにより、白色固体

(17)

(18)

0.16 g を得た。エタノールから再結晶すると融点 220 ~ 222°C(分解)の白色結晶であり、臭化カリウム鉱物法で測定した赤外吸収スペクトルで 3430 cm⁻¹にカルボキシル基の OH, 3300 cm⁻¹に NH, 3080 と 2950 cm⁻¹に CH, 1720 cm⁻¹に C=O, 1605 cm⁻¹に ④に基づく吸収を示した。赤外吸収スペクトルを第1図に示す。また質量スペクトル(20 eV)を測定したところ種々のフラグメントピークと共に $m/e 284$ に、
 $\textcircled{1}-\text{N}=\text{CH}-\textcircled{2}-\text{CH}=\text{N}^+-\textcircled{3}$ に相当する強いピークが観察された。また ^{13}C -核磁気共鳴スペクトルを重水素置換ジメチルスルホキシド中でチトラメチルシランを標準にして測定した。その結果を第2図に示す。第2図から明らかなように、8種のピーク($\delta 61.0, 114.4, 117.9, 129.0, 130.2, 139.7, 148.4, 188.8$)は下記式に示すをもとにして ①, ②, ③, ④, ⑤, ⑥, ⑦, ⑧ の ^{13}C に基づくピークと帰属することができた。



さらに¹H-核磁気共鳴スペクトルを同様にして測定した結果を第3図に示す。第3図から明らかのようにδ7.49にフェニレンのプロトン(4個)が1重線、7.18～6.55にアニリン側のフェニルプロトン(10個)が多重線、5.03にメチンプロトンが1重線となって観察された。ただし、NHおよびCOOHのプロトンは該測定条件下においては交換が起こるため第3図から観察することができなかった。さらにこの白色結晶につき、元素分析値はH 5.30%, C 69.61%, N 7.44%であってC₂₂H₂₀N₂O₄(376.40)の理論値H 5.36%, C 70.20%, N 7.44%によく一致した。上記の結果より、塩酸酸性にして得られた白色結晶はd,d'-ジ(p-アニリノ)-p-フェニレンジ酢酸であることが明らかとなつた。收率は用いたN,N'-(p-フェニレンジメチリジン)ジアミンに対し、6.0%であった。

(19)

2上ほぼ同様に電解して1500アーランを通電した。電解液を実施例1と同様に処理し、白色固体(0.11g)を得た。この白色固体はd,d'-ジ(p-メチルアニリノ)-p-フェニレンジ酢酸であった。收率は7.3%であった。

実施例5

実施例1におけるN,N'-(p-フェニレンジメチリジン)ジアミンの代わりに表1に示す種々のN,N'-(フェニレンジメチリジン)シアミン類を用い、電解条件を表1に示すものとした以外は実施例1と同様に実施した。その結果は表1に示す通りであった。

実施例2

N,N'-(p-フェニレンジメチリジン)ジアミン1.00g(3.52mmole), 溶媒としてアセトニトリル、陰極としては真ちゅう極(4×8cm, 厚さ2mm)を用い、定電流電解還元(40mA一定)を行なった以外はほぼ実施例1と同様にして1840アーランを通電した。電解液を実施例1と同様に処理することにより、d,d'-ジ(p-アニリノ)-p-フェニレンジ酢酸54mgを得た。收率は4.1%であった。

実施例3

N,N'-(m-フェニレンジメチリジン)ジp-トルオアニリン1.00g(2.83mmole, 融点、110°C)を用いた以外は実施例2とほぼ同様にして定電流電解(40mA)により1840アーランを通電した。電解液を実施例1と同様に処理し、白色固体を得た。この白色固体はd,d'-ジ(p-トルオアニリノ)-m-フェニレンジ酢酸であった。收率は8.2%であった。

実施例4

N,N'-(p-フェニレンジメチリジン)ジp-トルイジン1.20g(3.85mmole, 融点、190°C)を実施例

(20)

(21)

表 1

電解条件	溶液 電極 電解法 通電量	α, β' -ジ(置換アミノ)-フェニレンジ酢酸	收率 (%)
$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{Br}$ (1.00 g)	N,N'-ジチルホルムアミド 水銀陰極 定電流電解(40mA) 10107-ロン	$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{NH}-\text{Br}$	6.4
$\text{ExOC}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{COEX}$ (1.20 g)	N,N'-ジチルホルムアミド 銅陰極 定電位電解(-1.85V) 12607-ロン	$\text{ExOC}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{COOH}}{\text{NH}}-\text{CH}-\underset{\text{COOH}}{\text{C}_6\text{H}_4}-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{NH}-\text{COEX}$	8.5
$\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$ (1.25 g)	ジチルスルホキシド 黒鉛陰極 定電流電解(40mA) 12807-ロン	$\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{COOH}}{\text{NH}}-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	7.5
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ (1.00 g)	アセトニトリル 真ちから陰極 定電流電解(35mA) 24607-ロン	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{NH}}-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	3.8
$\text{H}_3\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ (1.30 g)	N,N'-ジメチルホルムアミド 真ちから陰極 定電流電解(40mA) 13507-ロン	$\text{H}_3\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{NH}}-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_3$	7.0
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$ (1.00 g)	N,N'-ジチルホルムアミド 真ちから陰極 定電位電解(-1.9V) 10007-ロン	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6-\underset{\text{COOH}}{\text{NH}}-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	6.9
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (1.80 g)	アセトニトリル 銅陰極 定電流電解(45mA) 25607-ロン	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{N}-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}_3}$	5.1
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (1.20 g)	N,N'-ジメチルホルムアミド ニクロム陰極 定電流電解(40mA) 15607-ロン	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{N}-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}_3}$	5.3

(22)

応用例

ペプトン 10g/l , 肉エキス 10g/l , 食塩 5g/l , 寒天 20g/l のブイヨン寒天培地($\text{pH}7$) 20ml に一定量の α, α' -ジ(アニリノ)- P -フェニレンジ酢酸を加え, 121°C で 15 分加熱滅菌した後, 50°C まで冷却し, シャーレに注入して平板に固化させた。これに 0.85% 食塩水に懸濁した菌を白金耳で画線した後 30°C で 1 晩培養し, 菌の生育状態を観察した。菌として大腸菌(エシエリヒア・コリ; IFO13168)および枯草菌(バチルス・ズアチリス; IFO3022)を用いて本試験を行ない, α, α' -ジ(アニリノ)- P -フェニレンジ酢酸の最小阻止濃度を求めたところ, それぞれ $1100\mu\text{g/ml}$, $800\mu\text{g/ml}$ であった。

上述の結果から明らかのように, α, α' -ジ(アニリノ)- P -フェニレンジ酢酸が抗菌性を有することを確認した。

核磁気共鳴スペクトラルである。更にまた第3図は同じく ^{13}C -核磁気共鳴スペクトラルである。

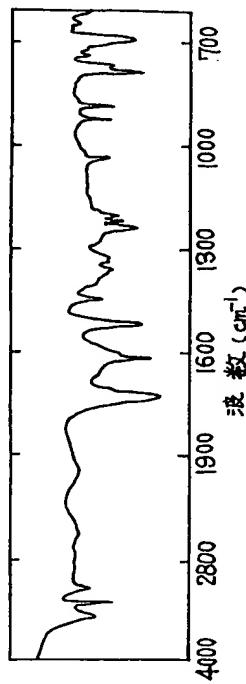
特許出願人

徳山曹達株式会社

4. 図面の簡単な説明

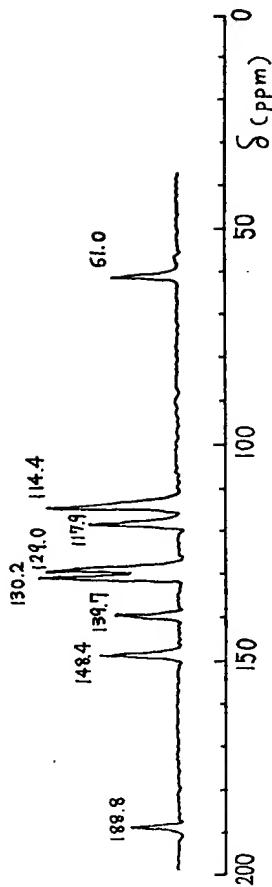
第1図は実施例1で得られた目的生成物の赤外吸収スペクトラルである。また第2図は同じく ^{13}C -

(23)



第1図

(24)



第2図

第3図

